MODULIERTE DYNAMISCHE KERNSPINPOLARISATION AN KERNEN KLEINEREN GYROMAGNETISCHEN VERHÄLNISSES

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereichs Physik
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Theo Seiler
aus Pavensburg
1975

MODULIERTE DYNAMISCHE KERNSPINPOLARISATION AN KERNEN KLEINEREN GYROMAGNETISCHEN VERHÄLNISSES

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereichs Physik
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Theo Seiler
aus Pavensburg
1975

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

1. Referent Prof. Dr. K. D. Kramer
2. Referent Prof. Dr. D. Stehlik
Tag der mündlichen Prüfung: 10.6.1975

Inhaltsverzeichnis

		Seite
1.	Einführung	-2-
2.	Grundlagen der modulierten dynamischen Kernspinpolarisation	
2.1	Kernspinresonanz	-4-
2.2	Dynamische Kernspinpolarisation	-5-
2.3	Modulierte dynamische Kernspinpolarisation	-8-
2.4	Linienform der MDNP	-12-
2.5	Zu erwartende Vorteile der MDNP gegenüber Relaxationszeitmessungen	-12-
3.	Experimentelle Verwirklichung der MDNP	
3.1	Doppelresonanzspektrometer	-14-
3.2	Messungen	-19-
4.	Zusammenfassung	-26-
5.	Literaturverzeichnis	-27-
6.	Anhang	
	Bedankung	-30-
	Lebenslauf	-31-

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546512_0041

1. Einführung

Dynamische Kernspinpolarisation (DNP) kann an Substanzen, die mit freien Elektronen wechselwirkende Kerne enthalten, studiert werden. Dabei entsteht eine Abweichung von der Gleichgewichtspolarisation der Kerne in einem magnetischen Gleichfeld, wenn man die Gleichgewichtspolarisation der Elektronen stört. Jenachdem, ob die gekoppelten Kern-Elektronübergänge als Relaxationsübergänge (wie in Flüssigkeiten und Metallen) entstehen oder ob diese von einem äußeren Wechselfeld direkt induziert werden (wie im festen paramagnetisch dotierten diamagnetischen Isolator), spricht man von "DNP durch Relaxation" oder von "DNP durch Induktion". Da die letzte außerhalb des Interessengebietes dieser Arbeit liegt, wird weiterhin "DNP durch Relaxation" DNP genannt.

Die ersten DNP-Untersuchungen wurden, von Overhauser[1)] vorhergesagt, in Alkalimetallen von Carver und Slichter[2)] durchgeführt. Seit jener Zeit wurden an vielen Kernen DNP-Veränderungen an Kernspinresonanzsignalen gemessen[3-14)]. Auf eine Frage von Prof. Abragam nach dem Sinn der Forschungen über DNP antwortete Prof. Hausser, sicherlich einer der Pioniere auf diesem Gebiet in Deutschland, unter anderem[15)]:

" (a) DNP-Messungen geben Auskunft über den dipolaren oder skalaren Wechselwirkungsmechanismus zwischen Elektronen und Kernen. Sie sind das empfindlichste Instrument für kleine skalare Wechselwirkungen.

(b) Kombinierte Pelaxations- und DNP-Messungen liefern Daten über elektronische Austausch- und Relaxationszeiten und außerdem über Korrelationszeiten der Molekülbewegung. "

Diese zwei wesentlichen Punkte zeigen die Marschrichtung der heutigen DNP-Forschung auf. So befaßt sich die vorliegende Arbeit mit einer DNP-Messung, bei der mit nur einer Meßapparatur Spin-Gitterrelaxationszeiten und Vergrößerungsfaktoren von Kernspinmagnetisierungen gemessen werden[16)]. Darüberhinaus wird die Kinetik von gekoppelten Spinsystemen untersucht, was sehr wesentlich für das Verständnis des Kern-Overhauser-Effektes ist, da dort dieselben Gesetze gelten, aber aufgrund der dort viel geringeren Vergrößerungsfaktoren nicht so gut studiert werden können[17-21)]. Diese neue Methode der modulierten DNP (MDNP) wird auf drei verschiedene Systeme verwandt. Das erste ist das, in der DNP-Forschung seit zehn Jahren behandelte

und trotzdem nicht verstandene System Fluor - freies Elektron[22]. An diesem Mischkollektiv soll das Auflösungsvermögen der MDNP geprüft werden. Dabei ist zu beachten, daß der Koppelparameter nicht unbedingt ein Quotient von räumlich gemittelten Übergangswahrscheinlichkeiten, sondern noch eine Funktion des Ortes ist[23]. 1972 stellte Diel eine Statistik aller Veröffentlichungen der vergangenen zehn Jahre über $^{2}_{1}H$-NMR zusammen[24]: Von insgesamt 90 Papieren behandelten 20 Relaxation, 40 untersuchten Festkörperprobleme, 20 hatten biologischen oder chemischen Charakter und 10 schilderten Untersuchungen an orientierten Molekülen. Bis heute hat nur eine Arbeitsgruppe über Deuterium-DNP-Signale berichtet[25], obwohl große Unklarheiten im Relaxationsverhalten von $^{2}_{1}H$ vorhanden sind[24,26]. Die hier erwähnte Gruppe hat nur Messungen im niederen Feld durchgeführt, wohingegen hier Messungen bei 3.5 kG vorgestellt werden. An letzter Stelle sollen Experimente am $^{13}_{6}C$-Kern gezeigt werden, da dieser Kern von großer Wichtigkeit in chemischen Hochauflösungsstudien ist[27], und weitere Daten über seine Relaxationsmechanismen wünschenswert erscheinen.

2 Grundlagen der modulierten dynamischen Kernspinpolarisation

2.1 Kernspinresonanz

Nach den Grundprinzipien der statistischen Physik kann ein Quantensystem, das mit einem Thermostaten in schwacher Wechselwirkung steht, durch die Dichtematrix

$$\rho = \frac{e^{-\frac{H}{kT}}}{Sp\, e^{-\frac{H}{kT}}} = \rho_{m\alpha,\, n\alpha'} \qquad (1)$$

beschrieben werden. Dabei soll T die Temperatur des Thermostaten und H der Hamiltonoperator des interessierenden offenen Systems sein. Das abgeschlossene Gesamtsystem trennt man in ein dynamisches Untersystem, das i.a. eine endliche Anzahl von Energieniveaus hat, und in ein dissipatives System, das i.a. ein kontinuierliches Spektrum besitzt, auf. In Gl. (1) sollen n,m die diskreten Energieniveaus des dynamischen Untersystems und α, α' die kontinuierlichen Terme beschreiben.
Häufig interessiert das Verhalten des dynamischen Systems unabhängig vom dissipativen Teil und es genügt dann nur die Spur von ρ bezüglich α zu kennen,

$$\sigma_{m,n} = \sum_{\alpha} \rho_{m\alpha,\, n\alpha'} \quad . \qquad (2)$$

Die Diagonalelemente dieser reduzierten Dichtematrix also $\sigma_{m,n} := \sigma_m$ stellen definitionsgemäß die relativen Besetzungszahlen des m-ten Energieniveaus dar.
Unter einem Relaxationsvorgang versteht man dann einen Prozess, bei dem sich das Gesamtsystem einem Gleichgewichtszustand nähert.
Befindet sich das dissipative Untersystem im Zustand des thermodynamischen Gleichgewichtes, so kann man das Verhalten des dynamischen Systems durch die sogenannten kinetischen Gleichungen beschreiben[28,29]. Unter bestimmten Voraussetzungen über die Kopplung an den Thermostaten und die Nichtentartung der Niveaus gelingt es, deren Diagonalanteil zu verwenden. Diese neuen Gleichungen

$$\dot{\sigma}_m = \sum_k (W_{km}\, \sigma_m + W_{mk}\, \sigma_k) \qquad (3)$$

nennt man Bilanzgleichungen oder Bewegungsgleichungen der Besetzungszahlen; dabei W_{km} die zeitbezogene Wahrscheinlichkeit für den Übergang $k \to m$ [7].

In dieser Arbeit werden Systeme untersucht, deren diskrete Energieniveaus durch das Quantenverhalten von Spinträgern im magnetischen Gleichfeld B_o entstehen[30]. Die Spins, beschrieben durch den Operator $\underline{I}$ mit der Spinquantenzahl I bilden dann 2I+1 verschiedene Energieniveaus mit den Werten

$$E_m = \gamma \, h \, m \, B_o$$

wobei m den Eigenwert von I in einem solchen Zustand darstellt, also $\langle I \rangle_m = m \in \{ -I, -I+1, \ldots, I-1, I \}$. Es hat sich eingebürgert, das dissipative System als Gitter zu bezeichnen und darunter alle anderen Freiheitsgrade des Spinträgers zu verstehen. Beim magnetischen Resonanzexperiment werden allen N Spinträgern Photonen angeboten, deren Energiebetrag gleich dem Unterschied zweier Spinniveaus ist. Eine dabei durch induzierte Übergänge von der Gleichgewichtsmagnetisierung $M^o = \sum_m \gamma \, h \, m \, \sigma_m \cdot N$ abweichende Longitudinalmagnetisierung $M_\parallel$ relaxiert mit der longitudinalen Relaxationszeit T_1[31,32] zum Gleichgewichtswert. Durch kohärente Einstrahlung - erreicht durch hohe Photonendichte[33] - präzedieren die Spins phasenkorreliert, d.h. es entstehen Elemente $\sigma_{m,n}$ außerhalb der Diagonalen und dadurch kommt es zu einer Transversalmagnetisierung $M_\perp$, die danach mit der transversalen Relaxationszeit T_2[31] verschwindet. Eine durch B_o-Variation entstehende NMR (Nuclear Magnetic Resonance)-Linie hat schon aufgrund der natürlichen Lebensdauer des Einzelspins in einem Zustand eine endliche Breite. Durch stärkere Relaxation (stärkere Relaxationsmechanismen oder stärkere Einstrahlung) verkürzt sich die Lebensdauer weiter und daher werden die Energieniveaus verschmiert - die Resonanzlinie wird breiter. Man spricht hierbei von einer homogenen Verbreiterung der Linie. Daneben kann durch zusätzliche statistische Magnetfelder die Resonanzlinie verschoben werden. Sind diese Zusatzfelder über einen Bereich verteilt, sei es durch äußere Gründe (z.B. Magnetfeldinhomogenität) oder durch innere Gründe (z.B. lokale Felder im Festkörper), so werden dadurch viele Resonanzlinien mit der selben Verteilung entstehen; man spricht dann von einer inhomogenen Verbreiterung der Resonanz[34].

2.2 Dynamische Kernspinpolarisation

Da in den hier untersuchten dynamischen Systemen Spinträger mindestens zweier Sorten vorliegen, kompliziert sich das Termschema. Es ist daher notwendig, die Eigenzustände des das System beschreibenden Hamiltonoperators zu finden. Dieser hat für die Spins der Sorten I und S die Form[35,36]

$$H = -\gamma_I \, h \, B_o I - \gamma_S \, h \, B_o S + H^{IS} + H^{phS} + H^{SG} + H^{IG} \quad .$$

Hierbei wollen wir die beiden Zeemanterme zum ungestörten Hamiltonoperator H_o zusammenfassen, dessen 4 Eigenzustände für $I = S = \frac{1}{2}$ durch folgende Gleichungen gegeben sind:

$$H_o \mid 1\rangle = (-\tfrac{1}{2}\gamma_I \hbar B_o - \tfrac{1}{2}\gamma_S \hbar B_o) \mid 1\rangle$$

$$H_o \mid 2\rangle = (-\tfrac{1}{2}\gamma_I \hbar B_o + \tfrac{1}{2}\gamma_S \hbar B_o) \mid 2\rangle$$

$$H_o \mid 3\rangle = (+\tfrac{1}{2}\gamma_I \hbar B_o - \tfrac{1}{2}\gamma_S \hbar B_o) \mid 3\rangle$$

$$H_o \mid 4\rangle = (+\tfrac{1}{2}\gamma_I \hbar B_o + \tfrac{1}{2}\gamma_S \hbar B_o) \mid 4\rangle \quad .$$

Über den Spin-Spin-Wechselwirkungsoperator H^{IS} müssen Annahmen gemacht werden: in unseren Fällen, in denen immer eine Spinträgersorte die Spinquantenzahl $\frac{1}{2}$ hat, bietet sich die Dipol-Dipol-Wechselwirkung und die Austauschwechselwirkung an [9]. Die Auswirkungen dieser Annahmen müssen weiter unten diskutiert werden. In Abweichung von Solomon[36] wurde mit dem neuen Term die Ankopplung des dynamischen Systems an das Photonenfeld mit berücksichtigt. Diese und die Ankopplung an das Gitter sind für ein Fließgleichgewicht der Energie durch das System verantwortlich, das es ermöglicht Gleichgewichtsmagnetisierungen, die ungleich der thermischen Gleichgewichtsmagnetisierungen sind, als Relaxationsziele zuzulassen.

Für unser Vierniveausystem können wir jetzt die 4 Bilanzgleichungen (3) aufstellen[37] und sie mittels der Magnetisierungen

$$M^S = (\sigma_1 + \sigma_3 - \sigma_2 - \sigma_4) \cdot \tfrac{1}{2}\gamma_S \hbar \cdot N_S$$

$$M^I = (\sigma_1 + \sigma_2 - \sigma_3 - \sigma_4) \cdot \tfrac{1}{2}\gamma_I \hbar N_I$$

in die erweiterten Solomongleichungen*)

$$\dot{M}^S = - R_S (M^S - M^S(\infty)) - W_{SI} (M^I - M^I(\infty)) \qquad (4a)$$

$$\dot{M}^I = - R_I (M^I - M^I(\infty)) - W_{IS} (M^S - M^S(\infty)) \qquad (4b)$$

überführen. R_i ist dabei die Gesamtrelaxationsrate der Spinsorte i, W_{ij} die Kreuzrelaxationsrate des Spins i durch den Spin j[20] und $M^i(\infty)$ steht für die Magnetisierung der Probe durch die Spinsorte i um den oben erwähnten Fließgleichgewicht.

---

*) In der Sekundärliteratur bürgert sich dieser Name ein (siehe z.B. H. Günther, NMR-Spektroskopie).

Die allgemeine Lösung dieser gekoppelten Differentialgleichungen lautet

$$M^I(t) = M^I(\infty) + \frac{r_1 - R_S}{W_{SI}} Be^{-r_1 t} + \frac{r_2 - R_S}{W_{SI}} Ce^{-r_2 t} \qquad (5a)$$

$$M^S(t) = M^S(\infty) + Be^{-r_1 t} + Ce^{-r_2 t} \qquad (5b)$$

mit $r_{1,2}$ als den Lösungen der charakteristischen Gleichung. Wir wollen im nächsten Abschnitt bei der Behandlung kinetischer Eigenschaften der dynamischen Kernspinpolarisation auf diese Gleichungen zurückkommen. Zuvor muß man jedoch, um die Werte $M^I(\infty)$ und $M^S(\infty)$ angeben zu können, die staionären Lösungen der Solomon-Gleichungen finden. Wir gehen dazu nach Solomon[36] vor und finden bei teilweiser Sättigung des S-Spinsystems, d.h. für $M^S = (1 - s) M_o^S$

$$M^I(\infty) = M_o^I - \frac{W_{IS}}{R_I} \cdot s \cdot M_o^S = M_o^I - \rho \cdot f \cdot s M_o^S \quad . \qquad (6)$$

Diese Gleichung beschreibt den stationären Overhauser Effekt. Unter der dynamischen Kernspinpolarisation versteht man das Verhältnis

$$p = \frac{M^I - M_o^I}{M_o^I} = \rho f s \cdot \frac{M_o^S}{M_o^I} = \rho f s \frac{\gamma_S}{\gamma_I} \quad . \qquad (7)$$

Spätestens zu diesem Zeitpunkt muß man sich über die Spin-Spin-Wechselwirkungsmechanismen und ihre Zeitabhängigkeiten, also die Relaxationsprozesse Gedanken machen, um die Parameter der dynamischen Kernspinpolarisation (DNP) ρ, f, s interpretieren zu können.

Nach Fain-Chanin[38] gilt für den Imageninärteil der Hochfrequenzsuszeptibilität von 2- und verallgemeinert auch von Viel-Niveau-Systemen ein Ausdruck, der umgeschrieben für die Magnetisierung M in der Hochtemperaturnäherung

$$M(B_1) = \frac{1}{1 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2} M_o \quad .$$

ergibt. Damit erhält man für den Parameter s (Sättigungsparameter) mit B_1 als der Hochfrequenzamplitude

$$s = \frac{\gamma_S^2 B_{1S}^2 T_{1S} T_{2S}}{1 + \gamma_S^2 B_{1S}^2 T_{1S} T_{2S}} \quad \in [0,1] \qquad (8)$$

Unter dem Verlustfaktor f versteht man das Verhältnis der Relaxationsrate $S \rightarrow I$ also $\frac{1}{T_{1IS}}$ zur Gesamtrelaxationsrate $\frac{1}{T_{1I}}$ der Spinsorte I, d.h.

$$f = \frac{T_{1I}}{T_{1SI}} \quad \epsilon \quad [0.1] \; .$$

Die physikalisch wichtigste Größe stellt der Koppelparameter ρ dar. Durch seine Größe und Vorzeichen lassen sich kritisch verschiedene Wechselwirkungsmechanismen zwischen den Spinsorten unterscheiden. Für die drei wesentlichen Spin-Spin-Wechselwirkungen kommen in Frage:

(1) Dipolare Wechselwirkung

(2) Skalare Wechselwirkung, die durch schnelle Relaxation der einen Spinsorte moduliert ist (die Koppelkonstante J ist zeitunabhängig)

(3) Skalare Wechselwirkung, die durch Austausch oder intra- oder intermolekulare Bewegung moduliert wird (Koppelkonstante J ist zeitabhängig).

Dabei verursachen die Mechanismen (2) und (3) einen negativen Koppelparameter mit $\rho > -1$, während die dipolare Wechselwirkung für einen positiven Koppelparameter $\rho < \frac{1}{2}$ verantwortlich ist. Es zeigt sich, daß die Dispersion des Koppelparameters Aussagen über Bewegungsmodelle und Mischungsgrade der Wechselwirkungsmechanismen zuläßt[7-11,23,36,39-52]. Für Spins I, deren Spinquantenzahl größer als $\frac{1}{2}$ ist, führt eine aufwendigere Rechnung zu ähnlichen Differentialgleichungen wie (4a) und (4b). Die stationäre Lösung stimmt mit (7) fast überein[12,53].

2.3 Modulierte dynamische Kernspinpolarisation

Bei der modulierten dynamischen Kernspinpolarisation (MDNP) wird der Sättigungsfaktor s, der die Sättigung der Resonanz der einen Spinsorte S beschreibt, mittels einer Amplitudenmodulation der Hochfrequenz mit der Frequenz $\nu_S = \frac{\gamma_S B_o}{2\pi}$ periodisch verändert. Die funktionale Abhängigkeit der DNP p von der Modulationsfrequenz ω_m zu erhalten, ist ein erstes Ziel dieses Abschnittes. Dabei benutzen wir die allgemeinen Lösungen (5) der Gleichungen (4):

$$M^I(t) = M^I(\infty) + \frac{r_1 - R_S}{W_{SI}} Be^{-r_1 t} + \frac{r_2 - R_S}{W_{SI}} Ce^{-r_2 t}$$

$$M^S(t) = M^S(\infty) + Be^{-r_1 t} + Ce^{-r_2 t}$$

worin B und C Integrationskonstanten darstellen und

$$r_{1,2} = \frac{1}{2}\left(R_S + R_I \pm \left((R_S - R_I)^2 + 4\, W_{SI}\, W_{IS}\right)^{1/2}\right)$$

die Lösungen der charakteristischen Gleichung sind. In Abb. 1 wird die Rechteckmodulation des Sättigungsfaktors s und ihre Fortpflanzung auf die Spinsysteme S und I dargestellt.

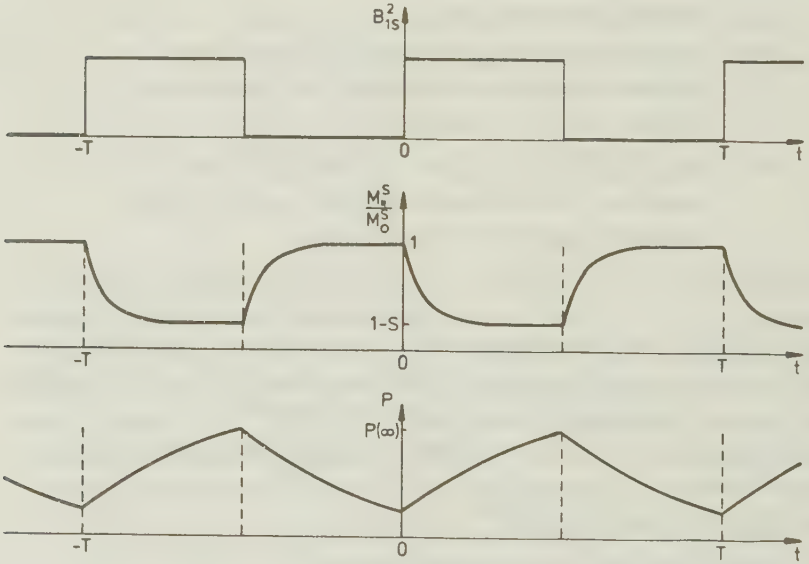

Abb. 1

Bestimmt man die Integrationskonstanten über die Bedingungen

$$P_{ein}(o) = P_{aus}(T_m) \text{ und } P_{ein}\left(\frac{T_m}{2}\right) = P_{aus}\left(\frac{T_m}{2}\right),$$

so ergibt sich für den Einschaltvorgang

$$P_{ein} = -i\left(A\frac{1}{1 + e^{-r_1 \frac{T_m}{2}}} e^{-r_1 t} + 1 - D\frac{1}{1 + e^{-r_2 \frac{T_m}{2}}} e^{-r_2 t}\right) \quad (9a)$$

und für den Ausschaltvorgang

$$P_{aus} = -i\left(-A\frac{1}{e^{-r_1\frac{T_m}{2}}\left(1+e^{-r_1\frac{T_m}{2}}\right)}e^{-r_1 t} + D\frac{1}{e^{-r_2\frac{T_m}{2}}\left(1+e^{-r_2\frac{T_m}{2}}\right)}e^{-r_1 t}\right) \quad (9b)$$

Es gelten dabei die Abkürzungen

$$A = \frac{\frac{R_I(r_2 - R_S)}{W_{IS}\cdot W_{SI}} - 1}{\frac{r_1 - r_2}{r_1 - R_S}} \qquad D = \frac{\frac{R_I(r_1 - R_S)}{W_{IS}\cdot W_{SI}} - 1}{\frac{r_1 - r_2}{r_2 - R_S}}$$

und $i = \rho\ f\ s\ \frac{\gamma_S}{\gamma_I}$.

Nach einer Fourierzerlegung der Funktion

$$p(t) = \begin{cases} P_{ein} & n\,T_m < t < \frac{2n+1}{2}T_m \\ P_{aus} & \frac{2n+1}{2}T_m < t < (n+1)\,T_m \end{cases} \quad \text{für} \quad n \in Z$$

ergibt sich in der ersten Näherung

$$p(t) = p_o + p_1 \cos\omega_m t + p_1 \sin\omega_m t \quad (10a)$$

$$= -\frac{i}{2} - \frac{2i}{\pi}\left(A\frac{\omega_m/r_1}{1+\omega_m^2/r_1^2} - D\frac{\omega_m/r_2}{1+\omega_m^2/r_2^2}\right)\cos\omega_m t$$

$$-\frac{2i}{\pi}\left(A\frac{\omega_m^2/r_1^2}{1+\omega_m^2/r_1^2} + 1 - D\frac{\omega_m^2/r_2^2}{1+\omega_m^2/r_2^2}\right)\sin\omega_m t \quad . \quad (10b)$$

Bisher wurden keinerlei Voraussetzungen an die Relaxationsparameter R_I, R_S, W_{IS} und W_{SI} gestellt, so daß die Gleichung (10) in dieser Form für alle modulierten Doppelresonanzen gilt. Um Aussagen über die vorliegenden Kernspin-Elektronenspin -Systeme machen zu können, setzen wir (auch für $I > \frac{1}{2}$) an

$$\frac{R_S}{R_I} > 10^3, \quad \frac{R_S}{\omega_{SI}} > \frac{R_S}{\omega_{IS}} > 10^3, \quad \omega_m/R_I < 10^2 \quad .$$

Damit vereinfacht sich der Ausdruck zu

$$p(t) = -\frac{i}{2} + \frac{2i}{\pi} \cdot \frac{\omega_m \cdot T_{1I}}{1 + \omega_m^2 T_{1I}^2} \cdot \cos \omega_m t$$

$$- \frac{2i}{\pi} \cdot \frac{1}{1 + \omega_m^2 T_{1I}^2} \cdot \sin \omega_m t \qquad (11a)$$

$$= -\frac{i}{2} + \frac{2i}{\pi} \frac{1}{\sqrt{1 + \omega_m^2 T_{1I}^2}} \cdot \sin (\omega_m t - \omega_m T_I) \qquad (11b)$$

welcher mit dem Ergebnis[16] übereinstimmt.

Für den Fall, daß S und I von derselben Spinsorte, aber nicht magnetisch äquivalent sind, jedoch demselben Molekül angehören nehmen wir an

$$R_S \approx R_I \approx R \qquad W_{SI} = W_{IS} \approx \frac{R}{2} \quad .$$

In diesem Fall ergibt sich ($r_1 = \frac{3}{2} r_2$) (siehe auch $\frac{3}{2}$ Effekt[7])

$$p(t) = -\frac{i}{2} + \frac{2i}{\pi} \frac{\frac{2\omega_m}{3R}}{1 + \frac{4\omega_m^2}{9R^2}} \cdot \cos \omega_m t$$

$$+ \frac{2i}{\pi} \frac{4\omega_m^2 / 9R}{1 + \frac{4\omega_m^2}{9R^2}} \cdot \sin \omega_m t$$

$$= -\frac{i}{2} + \frac{2i}{\pi} \frac{2\omega_m / 3R}{\sqrt{1 + 4\omega_m^2 / 9R^2}} \sin (\omega_m t - \frac{3R}{2\omega_m}) \quad .$$

2.4 Linienform der MDNP

Bei einem typischen NMR-Signal handelt es sich um eine Zu- oder Abnahme der Hochfrequenzspannung, die das senkrecht zum Gleichfeld B_o eingestrahlte magnetische Wechselfeld B_{1I} erzeugt. Diese Hochfrequenzspannungsdifferenz ist bei stationärem B_{1I} proportional zur Gleichgewichtsmagnetisierung M_o. Bei einer mit p(t) modulierten Gleichgewichtsmagnetisierung erwartet man daher das Auftreten von Seitenbändern im Abstand ω_m von der Zentralfrequenz. So entstehen, wenn man die Hochfrequenz gleichrichtet und dann das Niederfrequenzsignal mit der Modulationsfrequenz ω_m phasenempfindlich nachweist, 2 - MDNP-Linien[59] die einen Abstand von $\frac{2\omega_m}{\gamma}$ auf der Magnetfeldachse haben. Vom Verhältnis dieser Größe zur Halbwertsbreite der Linie $\frac{2}{\gamma T_2^*}$ hängt es ab, ob die Seitenbänder aufgelöst sind oder nicht. Nun ist bei den in Flüssigkeiten gemessenen Signalen T_2 in der Größenordnung von T_1, so daß bei einer zur T_1-Messung genügend großen ω_m-Variation eine Aufspaltung zwingend wird. Da allerdings die Linienbreite der Einzellinie nicht von der Modulationsfrequenz abhängt[60-63], kann leicht auf den Beitrag der Einzellinie geschlossen werden.

2.5 Zu erwartende Vorteile der MDNP gegenüber anderen Relaxationszeitmessungen

Mit abnehmendem gyromagnetischen Verhältnis der Kernspins nimmt bei der DNP der Vergrößerungsfaktor zu, d.h. die Signalgröße sollte in nullter Näherung unabhängig von der Kernsorte sein. Ein Vergleich mit anderen Methoden zur Steigerung der Empfindlichkeit[64] zeigt, daß der bei der DNP erwartete (und auch erreichte) Vergrößerungsfaktor von einigen Hundert konkurrenzlos weit oberhalb allem nach anderen Vergrößerungsmethoden Erreichtem liegt. Deshalb erwartet man, daß die hier vorgestellte Methode allen anderen Relaxationszeitmessungen, die keine DNP-Vergrößerung ausnutzen, an Kernen kleinen gyromagnetischen Verhältnisses oder kleiner Spindichte überlegen ist. Tatsächlich wurden auch schon früh die üblichen T_1-Meßmethoden (Impulsexperimente und Wiederauftauchen der Magnetisierung nach Besetzungszahlumkehr durch schnellen adiabatischen Durchgang) gleichzeitig mit einem Overhausereffekt angewendet[9,11,25]. Diesen Methoden ist die MDNP äquivalent, erreicht aber diese Ergebnisse mit einem experimentell geringerem Aufwand. Andererseits bietet sie nicht die Möglichkeit der T_2-Messung, wie es die Impulsmethode kann. Neben diesem ersten Vorteil der Vergrößerung des Signals besitzt die MDNP die Eigenschaft, Fouriertransformierte eines T_1-Abfalles zu

messen *). Dies kann bei magnetisch äquivalenten Kernen zu einer Auflösungsverbesserung führen, da der Teil der Probe, der schneller relaxiert bei höheren Frequenzen absolut gemessen werden kann, während bei einer Spektroskopie auf der Zeitachse dieser Teil auf dem langsam relaxierenden Abfall sitzt. Die Eigenschaft der MDNP der besseren Auflösung macht sie geeignet, Mischkollektive zu trennen.

*) siehe auch Lopez und Pescia, Physics Letters 38A, 109 (1972)

3 Experimentelle Verwirklichung der MDNP

3.1 Doppelresonanzspektrometer

Zur modulierten Sättigung der ESR wurde ein amplitudenmoduliertes ESR-Spektrometer aufgebaut[65], wobei den folgenden Anforderungen Rechnung getragen werden mußte:

a) Die Mikrowellen-Senderfrequenz sollte auf 10^{-6}/Tag stabilisiert werden können.

b) Die Dauerstrich-Mikrowellenamplitude sollte auf 10^{-3}/Tag konstant sein.

c) Eine Amplitudenregelung sollte trotz eines Modulationsgrades von $m > 0{,}95$ ihren Dienst versehen.

d) Die Mikrowellenquelle sollte mechanisch oder elektronisch um ca. $\pm$ 0,5 GHz wegen der unterschiedlichen dielektrischen Probendaten variierbar sein.

e) Es muß eine Mikrowellenleistung von mehr als 5 W am Resonator zur Verfügung stehen.

Diese letzte Anforderung schränkte die Anzahl der in Frage kommenden Mikrowellen-Generatoren ganz erheblich ein. Als guter Kompromiß bietet sich an ein Niederleistungsklystron (2 K 25), das leicht frequenzstabilisierbar ist und zur Standardausrüstung eines jeden HF-Labors gehört, zu benutzen. Ein vorstabilisiertes Netzgerät, das im Haus entworfen und gebaut wurde, kann mit einem "Coherent Microwave Synchronizer" der Firma Sage gekoppelt und damit die unmodulierte Mikrowellen-Generatorfrequenz auf 10^{-7}/Tag stabilisiert werden. Die Leistung dieses Klystrons ($\approx$ 20 mW) wird von einem Pin-Modulator der Firma Hewlett-Packard sinus- oder rechteckförmig moduliert. Außerdem steht über einen "levelling amplifier" der Firma Marconi die Möglichkeit einer gleichzeitigen Leistungspegel-Regelung zur Verfügung.Um die geforderte hohe Mikrowellenleistung zur Sättigung der ESR zu erreichen, benutzen wir einen "travelling wave tube"-Verstärker (= twt) der Firma Hughes, der rechteckmodulierte Mikrowellen bis in den 50 kHz-Bereich ohne nennenswerte Verschleifungen bis auf 10 W verstärkt. Damit Schwankungen im Verstärkungsgrad des Mikrowellenverstärkers mit ausgeregelt werden, muß der twt in den Regelkreis für die Amplitudenstabilisation aufgenommen werden. Am Ausgang der beiden Teilstücke ("Sender" bestehend aus Klystron, Netzgerät und Synchronizer und "Modulator" bestehend aus Pin-Element, twt und

d.h. minimalen Feldes $\underline{E}_{1S}$. Dadurch kommen allerdings sehr "exotische" Spulenanordnungen zustande, welche i.a. die Güte der NMR-Spule und den Füllfaktor stark verschlechtern. Dieser Effekt spielt bei NMR-Brückendetektoren eine wichtige Rolle (Signal $\sim$ Q), doch bei dem hier eingesetzten Autodyn taucht die Güte Q nicht im Signal / Rausch-Verhältnis auf. Daher kann man die Drähte, welche die Mikrowellen stören, aus dem Resonator heraus nehmen, jene, die den Mikrowellenschwingvorgang nicht beeinflussen dagegen im Resonator lassen. Durch diese Anordnung wird einmal die notwendige Bedingung erfüllt, daß $\underline{B}_{1S} \perp \underline{B}_o$ und $\underline{B}_{1I} \perp \underline{B}_o$ steht, zudem erreichen wir aber eine maximale Entkopplung beider Resonanzkreise, indem auch $\underline{B}_{1S} \quad \underline{B}_{1I}$ ist. Aufgrund der günstigen Feldverteilung und der daraus folgenden höheren Güte empfiehlt es sich,einen Zylinderesonator einem Rechteckresonator vorzuziehen. Da man aus einer zu vernachlässigenden Frequenzverschiebung und Güteänderung beim Einbringen der Spule in den Resonator auf einen sehr kleinen Abschirmfaktor der NMR-Spule schließen darf, ist es möglich einen funktionalen Zusammenhang zwischen Güte Q_l und magnetischer Feldstärke $\underline{B}_{1S}$ bei gegebender auftreffender Leistung N_S zu finden ($\Delta\nu/\nu \approx \Delta Q_l/Q_l < 3$ %).
Um diese zu berechnen,gehe man aus von der Definition der Güte im angepaßten Zustand,

$$\frac{\mu_o}{4\pi} Q_o = \frac{\omega_S}{8\pi} \frac{\iiint |\underline{B}_{1S}|^2 \, dv}{N_S} , \quad Q_o = 2\, Q_l \quad .$$

Die magnetischen Feldkomponenten lassen sich in Bandmitte ($\lambda_h = \sqrt{2}\,\lambda_o$) mit Hilfe der Bessel-Funktionen ausdrücken:

$$B_r = 0{,}41\, B^*\, J_1(3{,}832\, \frac{r}{r_o})\, \sin \frac{\pi z}{2r_o} ,$$

$$B_z = \quad B^*\, J_o(3{,}832\, \frac{r}{r_o})\, \cos \frac{\pi z}{2r_o} .$$

Hierin stellt B^* einen Amplitudenfaktor dar, der noch von der auftreffenden Leistung N_S abhängt. In den Sättigungsfaktor $\sigma = \gamma_S^2 B_{1S}^2 T_{1S} T_{2S}$ geht die Amplitude der zirkularpolarisierten Mikrowellenfeldstärke B_{1S} ein,

$$B_{1S} = \frac{1}{2} B_z(z=o, \quad r=o) = \frac{1}{2} B^* \quad .$$

Mit dem Volumen $v = 2\pi r_o^3$ und in den Integrationsgrenzen $- r_o \leq z \leq + r_o$ und $o \leq r \leq r_o$ ergibt sich für B_{1S}^2:

$$B_{1S}^2 = \frac{\mu_o \; 2\, Q_1 \; (3{,}832)^2 \; N_S}{\nu_S \; V} \Big/ \int_0^{3{,}832} [J_o^2(x) + 0{,}168\, J_1^2(x)] \; x \; dx \quad .$$

Für den Wert des Integrals erhält man die Zahl 1,45860 und gelangt damit zu der "zugeschnittenen Größengleichung"

$$B_{1S} \; / \; G = 0{,}026 \; \sqrt{Q_1 \; (N_S/W)} \quad , \qquad (12)$$

wobei für den Resonator die Maße r = 1,7 cm und die Arbeitsfrequenz $\nu_S = 9{,}6\; 10^9\; s^{-1}$ eingegangen sind. In dem vorliegenden Fall $Q_1 = 850$ erhält man eine Gleichung, die wir im folgenden benutzen werden:

$$B_{1S} \; / \; G = 0{,}758 \; \sqrt{N_S \; / \; W} \quad . \qquad (13)$$

Zum Vergleich sei im folgenden der zu Gl. (12) analoge Zusammenhang für den meistgebräuchlichen Resonator vom Typus 'TE_{102} angegeben: ausgehend von den Feldkomponenten in kart. Koordinaten,

$$B_x = B^* \sin \frac{\pi x}{a} \cos \frac{\pi z}{a}$$
$$B_z = B^* \cos \frac{\pi x}{a} \sin \frac{\pi z}{a} \qquad \text{in Bandmitte}$$

erhält man - ebenfalls im X-Band mit $V = a^3$ und bei derselben Frequenz den Zusammenhang

$$B_{1S} \; / \; G = 0{,}019 \; \sqrt{Q_1 \; (N_S/W)} \quad ,$$

der mit Gl. (12) zu vergleichen ist: Trotz annähernd gleichen Koeffizienten erreicht man im Falle der TE_{102}-cavity geringere Güten.

Mit einem selbst gefertigten, geeichten Thermoelement kann die Probentemperatur kontrolliert werden. Auch ist in der mechanischen Konstruktion vorgesehen, daß der Stempel axial aufgebohrt werden kann,um eine Temperaturregelung im Bedarfsfall einzurichten. Dies war bislang nicht notwendig, da bei allen Experimenten Lösungsmittel mit einem verschwindend kleinen permanenten elektrischen Dipolmoment verwendet wurden. So ist es zu verstehen, daß bei Durchschnittsleistungen von 1 W (= Spitzenleistungen von 2 W) sich ein Gleichgewicht bei einer Temperatur von nur 2 K über Zimmertemperatur auch nach Meßdauern von über einem Tag einstellten.

Der NMR-Nachweis geschieht mittels eines geringfügig geänderten Pound-Knight-Watkins Autodyns (PKW)[71]. Dieses zeichnet sich dadurch aus, daß die Änderung der Schwingkreisspannung durch die Kernresonanz unabhängig von der Güte der Spule ist. Allerdings schwingt es an Stellen maximaler Impedanz. Bei großen und schmalen NMR-Signalen, wie sie bei der DNP in Flüssigkeiten die Regel sind, versucht es also die Impedanzmulde der NMR zu überspringen - der Oszillator wird instabil*). Daher ist bei Signalen, die schmaler als 70 mG sind, mit dem Autodyn im gezogenen Zustand zu arbeiten. Auch hierbei wird der Güteverlust der "exotischen" Spulenanordnung aufgefangen[72]. Bei der Auslegung des Gleichrichter- und Schwingspannungsstabilisierungsteiles wurde auf eine niedrige Zeitkonstante der Regelung geachtet. Um Nichtlinearitäten in diesem Signalverarbeitungszweig auszuschalten, wird das HF-Signal an der Kathode der Schwingröhre abgezapft und phasenempfindlich gleichgerichtet. Die Gefahr von Torrey'schen Oszillationen[73] wird mit zunehmender HF-Amplitude größer, allerdings können sie nicht entstehen, solange man das NMR-Signal nicht sättigt. Dafür wird mit Abnahme der HF-Amplitude eine Verfälschung des Vergrößerungsfaktors durch induzierte Emission möglich[74]. Für die Messungen am Fluorkern in Übereinstimmung mit der Oxford-Gruppe[75] kann dieser Fehler vernachlässigt werden. Dieser wird für Kerne kleinen gyromagnetischen Verhältnisses kleiner, so daß für B_{1I} die Bedingung der nicht zu erreichenden Sättigung bleibt, was in allen Fällen problemlos zu erreichen ist. Die weitere Signalverarbeitung erfolgt standardgemäß.

Zum Schluß soll noch etwas über die Aufrechterhaltung der Doppelresonanzbedingungen gesagt sein. Sowohl ω_S als auch ω_I sind durch Synchronizer (bzw. Frequenzdekade) quarzstabil. Eine Verletzung der Doppelresonanzbedingung durch Frequenzdrift beider Quellen konnte nicht festgestellt werden. Somit ist eine gegenseitige Phasenkorrelation überflüssig. Den schwachen Punkt bezüglich irgendwelcher Frequenzdriften stellt der Doppelresonator dar. Stellt man allerdings genügend lange ein thermisches Gleichgewicht ein, so kann man die Doppelresonanz so gut erfüllen, daß die Drift des Resonators einen kleineren Fehler verursacht als die ungenaue Radikaleinwaage.

---

* ich bin den Mitgliedern der NAR-Gruppe unseres Hauses dankbar, die mir beim Verständnis dieses Phänomens halfen.

3.2 Messungen

(a) System Fluor - freies Elektron

Als die ersten DNP Untersuchungen an Fluorkernen vorlagen, versuchte man den positiven Vergrößerungsfaktor mittels eines 3-Spin-Effektes zu erklären[58]. Erst Experimente über skalare Verschiebungen an paramagnetisch dotierten Fluoraromaten[46] bewiesen, daß diese positive Vergrößerung auf skalare oder gemischte Wechselwirkungen zurückzuführen ist. Bei der Erklärung dieser skalaren Wechselwirkung tappt man noch weitgehend im Dunkeln[11,13]. Daher können auch die bestehenden Theorien[8,54] in keiner guten Übereinstimmung mit den Beobachtungen sein. Neuere Untersuchungen[55-57] über dieses Problem deuten darauf hin, daß Relaxationsmechanismen und dadurch Relaxationszeiten und Vergrößerungsfaktoren mit räumlichen Verteilungen zu wichten sind oder anders ausgedrückt, daß in den untersuchten Substanzen Mischkollektive vorliegen. Diese Vermutung kann mit Hilfe der MDNP gestärkt werden: liegen in dem untersuchten System C_6F_6 - Galvinoxyl zwei, den Relaxationsmechanismen nach verschiedenen Fluorkernsorten vor, so erwartet man verschiedene Relaxationszeiten und Vergrößerungsfaktoren. Wird die Sorte mit der kürzeren Relaxationszeit durch DNP weniger verstärkt, so kann man sie bei einer Spektroskopie auf der Zeitachse leicht übersehen, da das entsprechende Signal nur relativ auf einem großen "Untergrund" gemessen werden kann. Bei einer Spektroskopie auf der Frequenzachse dagegen wird eben dieser Anteil bei größeren Frequenzen absolut gemessen, da dort der Anteil mit der längeren Relaxationszeit bereits abgeklungen ist. Nach[16] gilt für den gemessenen Betrag zweier solcher Relaxationsanteile A und B mit den Polarisationen P_A, P_B und den Relaxationszeiten T_{1A} und T_{1B}

$$\hat{U}(\omega_m) \sim \frac{P_A^2}{1+\omega_m^2 T_{1A}^2} + \frac{P_B^2}{1+\omega_m^2 T_{1B}^2} + \frac{2 P_A P_B \cos \omega_m (T_{1A} - T_{1B})}{\sqrt{(1+\omega_m^2 T_{1A}^2)(1+\omega_m^2 T_{1B}^2)}} \quad . \quad (14)$$

Dabei interessieren uns die aus einem Computerfit gewonnenen Relaxationszeiten T_{1A} und T_{1B}, da diese wiederum mit impulsspektroskopisch gewonnenen Relaxationszeiten $T_{1,imp}$ verglichen werden können*). In Abb. 4 und 5 sind T_{1A}^{-1}, T_{1B}^{-1}, $T_{1,imp}^{-1}$ und $T_{1,proton}^{-1}$ über der Radikalkonzentration aufgetragen. Dabei sind die einzigen Protonen, die in den Proben vorhanden sind, jene der Tertiärbutylgruppen des Radikals.

---

* An dieser Stelle möchte ich Herrn Bernd Kokavecz für seine stetige Hilfsbereitschaft bei der impulsspektroskopischen Bestimmung von Relaxationszeiten danken.

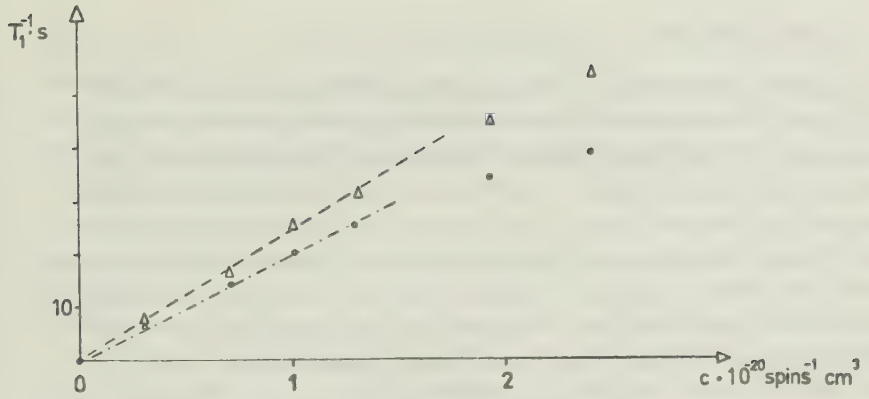

Abb. 4: Δ T_{1A} – Messung MDNP an Fluor

o T_1 – Messung Impulse an Fluor

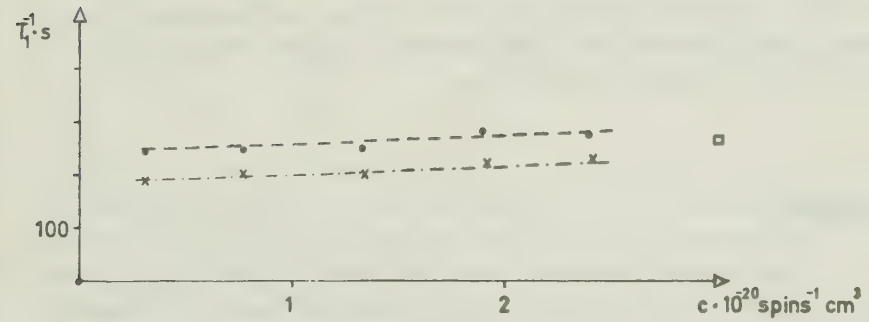

Abb. 5: x T_{1B} – Messung MDNP an Fluor

• T_1 – Messung MDNP am Proton

□ T_1 – Messung Imp. am Proton[9)]

Es scheint, als ob es zwei verschiedene Relaxationssphären um die Radikale gibt, von denen die engere nur von Fluorkernen besetzt wird, deren Abstand vom ungepaarten Elektron etwa gleichgroß sein muß wie der der Radikalprotonen. Da deren Vergrößerungsfaktor positiv ist, ist es nicht verwunderlich, daß auch diese schnell relaxierten Fluorkerne einen positiven Vergrößerungsfaktor haben. Weiterhin muß allerdings die Herkunft der skalaren Kopplung der anderen Fluorspezies an das freie Elektron unverstanden bleiben, die sich in einem Vergrößerungsfaktor von + 30 ± 10% auswirkt.

b) System Deuterium - freies Elektron

An Lösungen von Galvinoxyl in Hexadeuterobenzol wurde das Verhalten der Spingitterrelaxationszeit und der DNP bei variabler Radikalkonzentration untersucht. Die letzteren Messungen widersprechen allerdings denen von Bates, Poindexter und Wagner[25], die an fast demselben System die skalare Kopplung als Relaxationsmechanismus ausschließen. Die in Abb. 6 aufgetragenen Vergrößerungsfaktoren können aufgrund hoher Radikalkonzentration nicht durch eine Gerade interpoliert werden, sondern es muß durch eine kleine quadratische Beimischung der Fehler minimalisiert werden (der Quotient der Koeffizienten des linearen und quadratischen Termes beträgt - 0,01). Der für hohe Konzentrationen extrapolierte Wert von $p(s \rightarrow 1, \omega_s \rightarrow 0)$ beträgt dann 1800 ± 100, was doch deutlich unter dem für reine Dipolwechselwirkung geltenden Vergrößerungsfaktor von 2150 liegt, und auf einen skalaren Beitrag zur I-S-Wechselwirkung schließen läßt. Da die Systeme C_6D_6 / Galvinoxyl und C_6H_6 / Galvinoxyl chemisch sehr ähnlich sind, könnten umfassendere vergleichende DNP-Messungen einen wesentlichen Beitrag zum Verständnis der skalaren Wechselwirkung leisten und eventuell einige der durch die Literatur geisternden Modelle ausschließen.

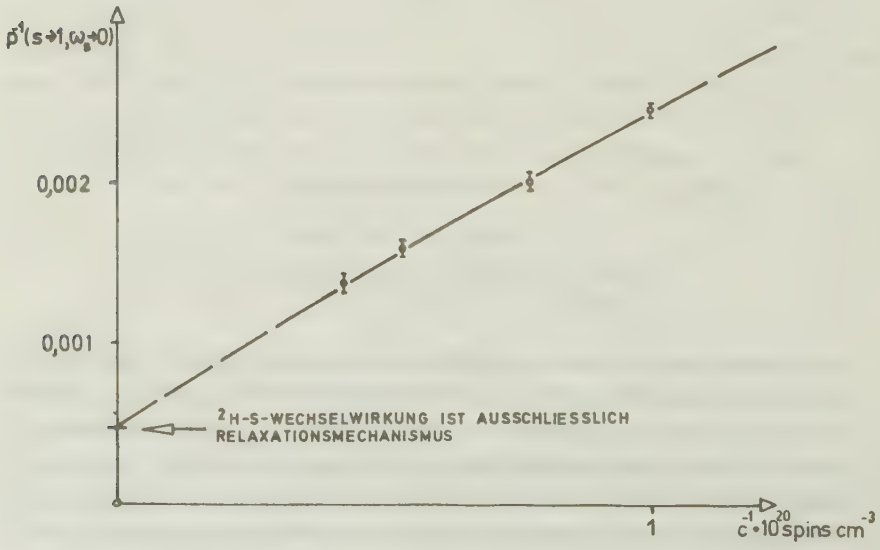

Abb. 6 $p^{-1}\ (s \rightarrow 1, \omega_s\, \tau_C \rightarrow 0) = f(C^{-1})$

Bei der Messung der Relaxationszeiten muß aufgrund der Größe von T_1 die Zeitfunktion p(t) direkt gemessen werden. Diese Untersuchungen wurden mit dem Averager gemacht. Die Abhängigkeit der Relaxationszeit von der Konzentration kann von der Theorie[76] befriedigend erklärt werden.

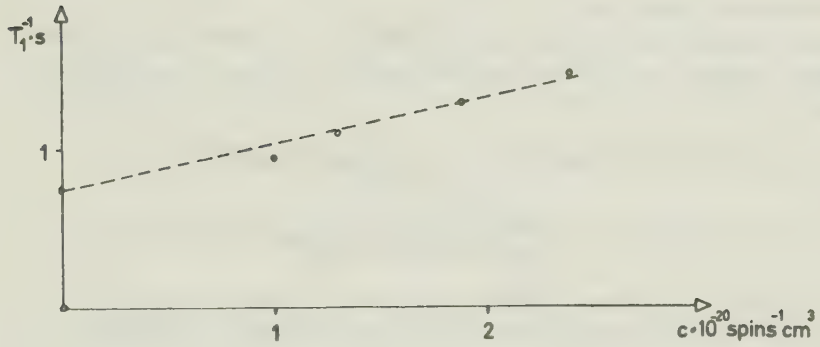

Abb. 7 $T_1^{-1} = f(C)$

Bemerkenswert erscheint, daß der Quotient T_{1D} / T_{1H} für große Radikalkonzentrationen gegen γ_H^2 / γ_D^2 strebt, wie man aus einer Extrapolation von $T_{1H} / T_{1D} = f(C^{-1})$ ersehen kann. Dies überrascht, da bei früheren Messungen[77-79] dieser Wert nicht erreicht wurde und diese Diskrepanz nicht befriedigend erklärt werden konnte[26].

(c) System ^{13}C-Kern - Proton - freies Elektron

In der dritten und letzten Meßgruppe dieser Arbeit wurden Lösungen von Galvinoxyl an ^{13}C angereichertem Benzol durchgeführt. Aufgrund des erreichten Vergrößerungsfaktors von 45 (DNP ($s\to1$) = 130 ± 15%) konnte auch das DNP-vergrößerte ^{13}C-Signal von nicht angereicherten Proben sichtbar gemacht werden. Da hier jedoch dynamische Effekte untersucht werden, fanden die MDNP-Messungen wegen des größeren Signalrauschverhältnisses an 90% bzw. 45% angereicherten Proben statt.
Neu an diesem System ist ein dritter Partner. Um die MDNP-Signale zu verstehen, muß man daher die Solomongleichungen (4) auf drei Gleichungen erweitern:

$$\dot{C} = -\frac{1}{T_{1,C}}\left[(C - C_o) + \rho_{CH}f_{CH}(H - H_o) + \rho_{CS}f_{CS}(S - S_o) + \frac{s_C}{1-s_C}\cdot C\right]$$

$$\dot{H} = -\frac{1}{T_{1,H}}\left[\rho_{CH}f_{CH}(C - C_o)\frac{T_{1,H}}{T_{1,C}} + (H - H_o) + \rho_{HS}f_{HS}(S - S_o) + \frac{s_H}{1-s_H}\cdot C\right]$$

$$\dot{S} = -\frac{1}{T_{1,S}}\left[\rho_{CS}f_{CS}(C - C_o)\frac{T_{1,S}}{T_{1,C}} + \rho_{HS}f_{HS}(H - H_o)\frac{T_S}{T_H} + (S - S_o) + \frac{s_S}{1-s_S}\cdot S\right]$$

wobei C,H,S, stellvertretend für $\langle I_Z^{13C}\rangle$, $\langle I_Z^{H}\rangle$, $\langle S_Z\rangle$ stehen und doppelte Indizes die Wechselwirkungspartner bezeichnen. Bei den Experimenten wurde der Sättigungsparameter s_S variiert, wohingegen s_H und s_C null bzw. fast null sind. Eine experimentelle Verwirklichung der Tripelresonanz, d.h. eine Veränderung der Parameter s_H oder s_C, soll später erfolgen. Aufgrund der aus Vergleichszwecken hohen Dotierungen gilt weiterhin die Abschätzung $T_S \ll T_H < T_C$. Damit findet man für das zeitliche Verhalten des ^{13}C-Signales beim untersuchten Einschaltvorgang:

$$C^*(t) = \frac{C_{ein}(t) - C_o}{C_{ein}(\infty) - C_o}$$

$$= 1 - e^{-\frac{t}{T_{1,C}}} - \frac{n^2\rho_{CH}f_{CH}}{1-n}e^{-\frac{t}{T_{1,H}}} + \frac{n\rho_{CH}f_{CH}(1-ny\rho_{CH}f_{CH})}{(1-n)(y-\rho_{CH}f_{CH})}\left(e^{-\frac{t}{T_{1,C}}} - e^{-\frac{t}{T_{1,H}}}\right) \quad (15)$$

dabei stellen die Parameter y und n folgende Quotienten dar

$$n = \frac{T_{1,H}}{T_{1,C}} \qquad y = \frac{\rho_{CS}}{\rho_{HS}} \quad .$$

Die mit (15) erklärbaren Abweichungen vom exponientellen Anstieg sind in Abb. 8 sichtbar.

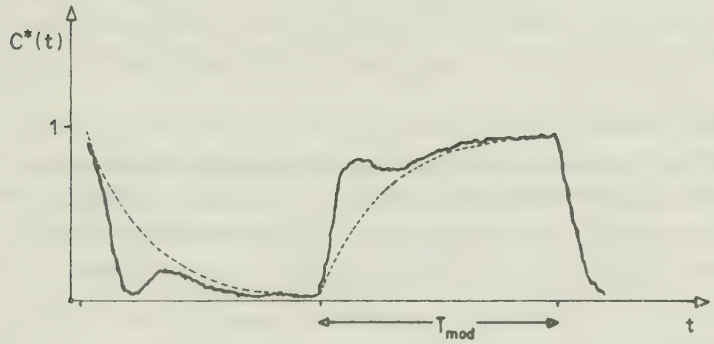

Abb. 8 MDNP-Dreispinverhalten

Die so gemessenen Relaxationszeiten stimmen mit jenen aus Impulsmessungen gut überein.

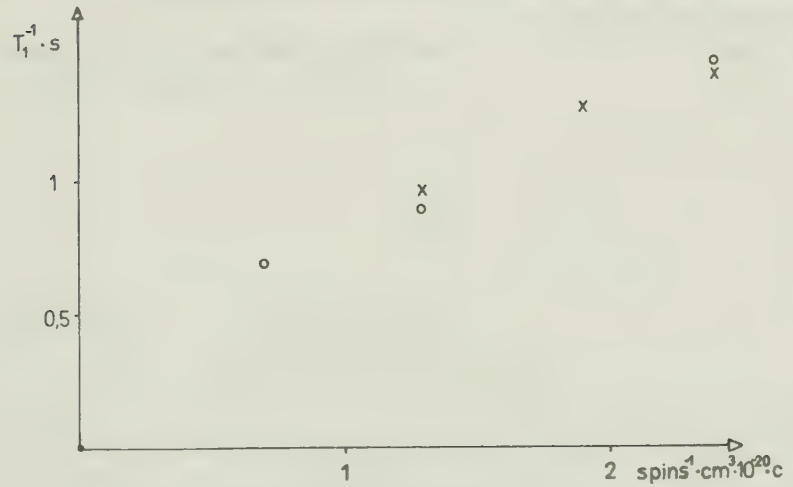

Abb. 9 ^{13}C-Relaxationszeiten

x MDNP-Messungen

o Impulsmessungen

Der Quotient $T_{1,H}$ / $T_{1,C}$ ist - unabhängig von der Konzentration des Radikals - um den Faktor 0,4 kleiner als γ_C^2 / γ_H^2 . Daraus muß man auf ein Verhältnis des mittleren Abstandes des ^{13}C-Kernes vom freien Elektron $\bar{d}_{CS}$ zum mittleren Abstand des Protons vom Elektron $\bar{d}_{HS}$ von $\bar{d}_{CS}$ / $\bar{d}_{HS} \approx 4/3$ geschlossen werden.

(d) Fehlerbetrachtung

Ein Vergleich der Nachweisempfindlichkeit des NMR-Detektors mit der eines komerziellen Impulsspektrometers, Brucker SXP 4 - 100, ergibt ein um den Faktor 5 schlechteres Signal-Rauschverhältnis. Bedingt durch die größere $B_{1,I}$ Inhomogenität ergibt sich dann für ein Signal mit den erreichten DNP p:

$$\left(\frac{\Delta T_1}{T_1}\right)_{Imp} \approx \frac{p}{10} \left(\frac{\Delta T_1}{T_1}\right)_{MDNP} .$$

Bei extrem kleinen Signalen (ungefähr ab 5µV abwärts) tritt ein neuer Fehler auf: die Übersprechung der modulierten Mikrowelle, die sich mit dem Feld ändert und proportional der ESR-Dispersion ist. Da diese Linie in Flüssigkeiten immer breiter als 5 G ist, spielt diese Fehlerquelle nur bei extrem breiten Signalen eine Rolle.

4. Zusammenfassung

Es wird eine neuartige Präzisionsmessung des Relaxationsverhaltens von paramagnetisch dotierten Diamagneten vorgestellt. Sie vereinigt den Signal-Rauschgewinn von NMR-Signalen durch dynamische Kernspinpolarisation (DNP) und ein Zeitverhalten des NMR-Signales, dessen Parameter durch T_1 bestimmt sind.
Eine theoretische Beschreibung des Problems wird mitteld der quasiklassischen Solomon-Gleichungen für das Zwei- und Dreispinsystem durchgeführt.
An drei Beispielen sollen die Vorzüge dieser neuen Methode der modulierten DNP (MDNP) gezeigt werden:

(a) Es wird eine Auflösungsverbesserung beim Problem der Trennung von Mischkollektiven erzielt.

(b) Normalen NMR-Messungen unzugängliche Signale werden mittels der MDNP vergrößert und dadurch eine Fehlerabnahme bei der T_1-Messung erreicht.

(c) Am Dreispinsystem kann das dynamische Verhalten studiert werden und die Aussagen der Solomon-Gleichungen experimentell verifiziert werden.

Bezüglich des letzten Punktes erschiene es sinnvoll, eine MDNP unter Tripelresonanzbedingungen zu untersuchen.

Literaturverzeichnis

1) Overhauser, Phys. Rev. 92, 411 (1953)

2) Carver und Slichter, Phys. Rev. 92, 212 (1953)

3) Solomon und Bloembergen, J. chem. Phys. 25, 261 (1956)

4) Anderson, NMR and EPR Spectroscopy, Pergamon (1960)

5) Khutsishvili, Usp. Fiz. Nauk. 71, 9 (1960)

6) Webb, Am. J. Phys. 29, 428 (1961)

7) Abragam, The Principles of Nuclear Magnetism, Oxford Univ. Press (1961)

8) Hubbard, Proc. Roy. Soc. A291, 537 (1966)

9) Hausser und Stehlik, Advances Mgn. Res. 3, 79 (1968)

10) Kramer, Habilitationsschrift, FU Berlin, (1969)

11) Dwek, Richards und Taylor, Annu. Rev. NMR Spectros. 2, 293 (1969)

12) Potenza und Linowski, J. chem. Phys. 54, 4095 (1971)

13) Potenza, Advan. Mol. Relax. Process. 4, 229 (1972)

14) de Boer, Cern 74-11, Labor I, Nucl. Phys. Div. (1974)

15) Hausser, Coll. Amp. XIV, North Holland Publ. 25, (1967)

16) Kokavecz, Kramer und Seiler, angenommen bei Rev. Sci. Instr. (1975)

17) Hoffman und Forsen, NMR Spectroscopy 1, 15 (1966)

18) Hoffman, Advances Mgn. Res. 4, 88 (1970)

19) Rao, Advances Mgn. Res. 4, 271 (1970)

20) Noggle und Schirmer, The Nuclear Overhauser Effekt, Academic Press (1971)

21) MacFarlane, Ann. Rep. NMR Spectroscopy 5A, 353 (1972)

22) Webb, Nghia, Pearlman, Poindexter, Caplan und Potenza, J. chem. Phys. 50, 4408 (1969)

23) Leblond, Papon und Korringa Phys. Rev. A4, 1539 (1971)

24) Diehl, NMR Spectroscopy of Nuclei other than Protons (Webb und Axenrod) Wiley and Sons (1974), S. 275

25) Bates, Poindexter und Wagner, J. chem. Phys. 59, 3031 (1973)

26) Fung, J. chem. Phys. 58, 192 (1972)

27) Wehrli, siehe Ref[24], S. 157

28) Münster, Prinzipien der stat. Mechanik, in Flügge Handbuch der Physik III/2, (1959)

29) Hubbard, Revs. Mod. Phys. 33, 249 (1961)

siehe auch Zwanzig, J. chem. Phys. 33, 1338 (1960)

30) Landau und Lifschitz, Quantenmechanik, Lehrbuch der Theoret. Physik 3, (1965)

31) Bloch, Phys. Rev. 70, 460 (1946)

32) Noack, NMR-Grundlagen und Fortschritte, 3, 84 (1971)

33) Fain und Chanin, Quantum Electronics, Pergamon (1971) § 3.5

34) Portis, Phys. Rev. 91, 1071 (1953)

35) Slichter, Principles of Magnetic Resonance, Harper and Row (1963)

36) Solomon, Phys. Rev. 99, 559 (1955)

37) z.B. Macker und McLean, Progr. NMR Spectroscopy 3, (1967)

38) siehe Ref.[33] § 23.3.und § 24.3.

39) Barker und Mencher, Phys. Rev. 102, 1023 (1956)

40) Korringa, Seevers und Torrey, Phys. Rev. 127, 1143 (1962)

41) Kramer und Müller-Warmuth, Z. Naturforsch. 19a, 375 (1964)

42) Hausser, Krüger und Noack, Z. Naturforsch. 20a, 91 (1965)

43) Hausser, Z. für Physik 183, 265 (1965)

44) Kramer, Müller-Warmuth und Schindler, J. chem. Phys. 43, 31 (1965)

45) Kramer, Müller-Warmuth und Roth, Z. Naturforsch. 20a, 1391 (1965)

46) Dwek, Kenworthy, Natusch, Richards uns Shields, Proc. R. Soc. A291, 487 (1966)

47) Krüger, Müller-Warmuth und van Steenwinkel, Z. Naturforsch. 21a, 1224 (1966)

48) Atkins, Dwek, Reid und Richards, Mol. Phys. 13, 175 (1967)

49) Müller-Warmuth, Öztekin, Kilbjalmussen und Yalciner, Z. Naturforsch. 25, 1688 (1970)

50) Leblond, Papon und Korringa, Phys. Rev. A4, 1532 (1971)

51) Sechehaye, Borcard, Hiltbrand und Béné, Helvetia Physica Acta 45, 842 (1972)

52) Lenk, Adv. Mol. Relax. Processes 6, 287 (1975)

53) Jeffries, Dynamic Nuclear Orientation, Wiley and Sons (1963) Ch. 6.

54) Müller-Warmuth, van Steenwinkel und Noack,
Z. Naturforsch. 239, 506 (1968)

55) Poindexter, Caplan und Wagner, J. chem. Phys. 61, 3821 (1974)

56) Yalciner, Z. Naturforsch. 29a, 1071 (1974)

57) Brunner und Hausser, J. Mgn. Resonance 6, 605 (1972)

58) Richards und White, Discuss. Faraday Soc. 34, 96 (1962)

59) Anderson, Rev. Sci. Instr. 33, 1160 (1960)

60) Gordon und Baldeschwieler, J. chem. Phys. 43, 76 (1965)

61) Müller-Warmuth und Parikh, Z. Naturforsch. 16a, 1063 (1961)

62) Gillen und Noggle, J. Magn. Resonance 3, 240 (1970)

63) Karpilus, Phys. Rev. 73, 1027 (1948)

64) Shaw, J. Phys. E: Sci. Instr. 7, 689 (1974)

65) Poole, Elektron Spin Resonance, Wiley and Sons, Kap. 10 (1967)

66) Stieler, Z. angew. Phys. 10, 89 (1958)

67) Jeffries, Progr. Cryogenics 3, 129 (1961)

68) Feher, Phys. Rev. 114, 219 (1959)

69) Webb, RSJ 33, 732 (1962)

70) Poole, siehe Ref. 65, Kap. 19

71) Watkins, Thesis (unveröffentlicht) Havard, (1952)

72) Müller-Warmuth und Servoz-Gavin, Z. Naturforsch. 13, 194 (1958)

73) Torrey, Phys. Rev. 76, 1059 (1949)

74) Buchner und Hausser, Z. Naturforsch. 21a, 2121 (1966)

75) Dwek, Hill, Natusch und Richards, Mol. Phys. 13, 27 (1967)

76) Bloembergen und Morgan, J. chem. Phys. 34, 842 (1961)

77) Laukien und Noack, Z. Phys. 159, 311 (1960)

78) Diehl und Leipert, Helv. Phys. Acta 47, 545 (1964)

79) Johnson und Everett, J. Am. Chem. Soc. 94, 1419 (1972)

Ich danke allen, die beim Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

In besonderem Maße gilt mein Dank Herrn Prof. Dr. K. D. Kramer für stete Bereitschaft zu vielen klärenden Diskussionen. Auch förderten seine Führung der Arbeitsgruppe "Relaxation" und das daraus entstehende Klima einen reibungslosen Ablauf der Messungen und ihrer Vorarbeit.

Unseren Herrn E. Hurlebusch und Herrn B. Feuerherm, die sich trotz meiner manchmal ausgefallenen Wünsche große und erfolgreiche Mühe beim Aufbau des Doppelresonators und des NMR-Detektors gaben, möchte ich ebenfalls danken.

Frau V. Wölki möchte ich an dieser Stelle für die Hilfe bei der Erstellung des Manuskriptes danken, zumal sie mir über viele Suebizismen hinweggeholfen hat.

Lebenslauf

des

THEO SEILER

1 Berlin 45

Klingsorstraße 95

12.2.1949	geboren in Ravensburg als Sohn des Schlossers Theodor Seiler und seiner Ehefrau Frieda geb. Heim.
Frühjahr 1956	Einschulung in die Grundschule Ravensburg
Frühjahr 1960	Aufnahme in das Neue Gymnasium Ravensburg
Sommer 1968	Abitur daselbst
Wintersemester 1968/69	Beginn des Physikstudiums an der Universität Heidelberg
Sommer 1970	Vordiplom im Fach Physik daselbst
Wintersemester 1970/71	Fortsetzung des Physikstudiums an der FU Berlin
Frühjahr 1973	Diplomprüfung im Fach Physik daselbst nach einer 1 1/2 Jahre dauernden Diplomarbeit bei Herrn Prof. Dr. Kramer
Sommer 1973	Eintritt in die von Herrn Prof. Kramer geleitete Forschungsgruppe "Spinrelaxation" als Doktorand und Teilzeitassistent.

Druck: W. Hilke KG, Berlin 30, Motzstr. 64